

Kunststoff, insbesondere Polyurethan enthaltend ein sterisch gehindertes, verestertes Amin

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Kunststoffe, beispielsweise vernetzte oder thermoplastische Kunststoffe, z.B. Polyolefine, z.B. PE, PP, Polystyrol, Styrolcopolymere, Polyoxymethylen, Polycarbonat, Polyester, z.B. PET, PBT, Polyamide, Polyacrylate, insbesondere Polyurethan, beispielsweise allgemein bekanntes kompaktes oder geschäumtes, weiches oder hartes Polyurethan, das gegebenenfalls Harnstoff- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen kann, besonders bevorzugt thermoplastisches Polyurethan, enthaltend sterisch gehindertes, verestertes Amin (I), das einen Gehalt an Titan von kleiner 100 ppm, bevorzugt kleiner 30 ppm, besonders bevorzugt zwischen 0 und 5 ppm, bezogen auf das Gewicht von (I), aufweist. Bevorzugt weist der Kunststoff insgesamt einen Gehalt an Titan von kleiner 100 ppm, bevorzugt kleiner 30 ppm, besonders bevorzugt zwischen 0 und 5 ppm, bezogen auf das Gewicht von (I), auf. Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere durch allgemein bekannte Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, enthaltend sterisch gehindertes, verestertes Amin (I), wobei man dem Polyurethan während, beispielsweise durch Zugabe von (I) zu den Ausgangskomponenten zur Herstellung des Polyurethans, oder nach der Herstellung ein sterisch gehindertes verestertes Amin (I) mit einem Gehalt an Titan von kleiner 100 ppm, bevorzugt kleiner 30 ppm, besonders bevorzugt zwischen 0 und 5 ppm, bezogen auf das Gewicht von (I), zugibt.

25

Kunststoffe, z.B. Polyolefine, Polyamide, Polyurethane, Polyacrylate, Polycarbonate, Polyester, Polyoxymethylene, Polystyrole und Styrolcopolymere finden in vielen Bereichen des täglichen Lebens Anwendung. Beispiele für diese Anwendungen sind Folien und Fasern, Automobilanwendungen im Innenraum, wie Polster und Bezugstoffe, Armaturentafel oder Airbag, oder im Automobil-Außenbereich bei Reifen, Stoßfängern oder Schutzleisten, weiterhin Kabelummantelungen, Gehäuse, Schuhsohlen, Dispersionen, Lacke oder Farben.

35

Thermoplastische Kunststoffe sind Kunststoffe, die, wenn es in dem für den Werkstoff für Verarbeitung und Anwendung typischen Temperaturbereich wiederholt erwärmt und abgekühlt wird, thermoplastisch bleiben. Unter thermoplastisch wird die Eigenschaft eines Kunststoffes verstanden, in einem für ihn typischen Temperaturbereich wiederholt in der Wärme zu erweichen und beim Abkühlen zu erhärten und im erweichten Zustand wiederholt durch Fließen als Formteil, Extrudat oder Umformteil zu Halbzeug oder Gegenständen formbar zu sein. Thermoplastische Kunststoffe sind in der Technik weit verbreitet und finden sich in der Form von Platten, Folien, Formkörpern, Flaschen, Ummantelungen Verpackungen usw.

40

In diesen unterschiedlichen Anwendungen sind die Kunststoffe den verschiedensten Anforderungen ausgesetzt. So müssen z.B. Kunststoffe, die im Motorraum eines Kraftfahrzeuges eingesetzt werden, hohen Temperaturen standhalten. Kunststofffolien oder Lacke hingegen, die dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, unterliegen dem schädlichen Einfluss von UV-Licht. UV-Licht und thermische Belastung führen im allgemeinen zu einer Verfärbung des Produktes bzw. zu einer Reduktion des Eigenschaftsniveaus des Kunststoffes. Das wiederum beeinträchtigt das optische Erscheinen des Produktes. Zudem können die mechanischen Eigenschaften des Produktes empfindlich zurückgehen, so dass das Produkt nicht mehr in dem gewünschten Sinne genutzt werden kann.

Aufgrund ihres unterschiedlichen chemischen Aufbaus bringen Kunststoffe unterschiedliche Stabilitäten gegen UV-Licht und thermische Schädigung bzw. gegen Schädigung durch Umwelteinflüsse allgemein mit. Dennoch wäre es wünschenswert, den Anwendungsbereich aller Kunststoffe so breit wie möglich zu gestalten, d.h. die Stabilität des Kunststoffes durch umweltbedingte Schädigungen z.B. durch Wärme, Sonnenlicht oder UV-Licht zu vergrößern.

Es ist allgemeiner Stand der Technik, Kunststoffe mit Stabilisatoren zu schützen. Beispielsweise können Kunststoffe durch eine Mischung aus einem Antioxidans (AO) und einem Hindererd Amine Light Stabilizer (HALS) oder durch eine Mischung aus einem UV-Absorber und einem phenolischen Antioxidans oder durch Mischung aus einem phenolischen Antioxidans, einem HALS und einem UV-Absorber gegen UV-Schädigung geschützt werden. Aufgrund der deutlichen Eigenschaftsverbesserungen bei Kunststoffen, die durch die Zugabe von stabilisierend wirkenden Additiven erreicht wurde, ist mittlerweile eine unübersehbar große Zahl verschiedener Stabilisatoren und Stabilisatorkombinationen kommerziell verfügbar. Beispiele für derartige Verbindungen sind gegeben in *Plastics Additive Handbook*, 5th Edition, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-S136.

Ein Problem von Stabilisatoren ist ihr Migrationsverhalten, d.h. ihre Flüchtigkeit und ihre Tendenz zum Ausblühen, Ausbluten oder Auswaschen. So hat sich z.B. gezeigt, dass Stabilisatoren, deren Molmasse zu niedrig ist, aus dem Kunststoff verdampfen, der dann ungeschützt durch Umwelteinflüsse, wie hohe Temperatur oder Wärme geschädigt wird. Dies ist insbesondere dann ein relevantes Problem, wenn das Oberfläche/Volumenverhältnis sehr groß wird. Das Ausdampfen des Stabilisators, das sogenannte "Fogging", kann bei besonderen Anwendungen, z.B. im Automobilinnenbereich, dazu führen, dass Grenzwerte bei dem Anwender bezüglich der Gesamtmenge an flüchtigen Bestandteilen überschritten werden und der Kunststoff somit zurückgewiesen wird. Um Flüchtigkeit zu vermeiden, werden Stabilisatoren üblicherweise oligomerisiert, polymerisiert, oder an eine organische Ankergruppe angebunden,

um die Molmasse zu erhöhen. Eine organische Ankergruppe ist in diesem Zusammenhang ein organischer Rest, dessen Aufgabe darin besteht, die Molmasse des Stabilisators zu erhöhen. An eine derartige Ankergruppe können ein oder mehrere Stabilisatoren angebunden werden.

5

Durch die Erhöhung der Molmasse kann aber die Verträglichkeit des Stabilisators, mit dem Polymer derart abnehmen, dass es zu Ausblühungen, d.h. zur Bildung von Belägen des Stabilisators auf der Oberfläche des Produktes, kommt. Diese Beläge führen zu einer optischen Beeinträchtigung des Produktes und können deshalb zu Reklamationen führen. Zudem wird durch das Ausblühen die Konzentration des Stabilisators und damit die Wirksamkeit der Stabilisatormischung gesenkt. Besonders bei dicken Werkstücken mit einem kleinen Oberfläche/Volumenverhältnis ist Ausblühen ein relevantes Problem.

10

Die Unverträglichkeit eines Stabilisators mit einem Polymer und damit die Gefahr des Ausblühens des Stabilisators ist stark abhängig von dem Paar Stabilisator/Polymer und nicht vorhersagbar. Mitunter kann ein Stabilisator, der in dem einen Polymer problemlos eingesetzt werden kann, in dem anderen Polymer zu massiven Ausblühungen führen. Dies führt nicht nur dazu, dass ein Hersteller von verschiedenen Kunststoffen eine große Anzahl von verschiedenen Stabilisatoren mit mitunter gleichen Wirkstoffgruppen vorhalten muss, auch die Tests zum Auffinden der optimalen Stabilisatoren werden sehr aufwendig, da für jedes Polymer erneut auch die Migrationseigenschaften untersucht werden müssen.

20

Polyurethan, insbesondere thermoplastisches Polyurethan (nachstehend als TPU bezeichnet) ist ein Elastomer, der in vielen Anwendungen Verwendung findet, z.B. Schuhapplikationen, Folien, Skistiefel, Schläuche, Instrumententafeln, Dichtungen, Absatzflecken, Zier- und Designelemente, Skiabdeckfolien, Schutzfolien für Verkehrsschilder usw. In vielen dieser Anwendungen ist das TPU direkt oder indirekt dem UV-Licht ausgesetzt. Aus diesem Grund ist es Stand der Technik, das TPU durch UV-Stabilisatoren oder Abmischungen von UV-Stabilisatoren zu schützen. Beispielsweise können Antioxidantien, insbesondere phenolische Antioxidantien eingesetzt werden. Beispiele für phenolische Antioxidantien finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.98-107 und S 116-S. 121. Des weiteren können auch UV-Absorber zum Schutz des TPU Verwendung finden. UV-Absorber sind Moleküle, die energiereiches UV-Licht absorbieren und Energie dissipieren. Gängige UV-Absorber, welche in der Technik Verwendung finden, gehören z.B. zur Gruppe der Zimtsäureester, der Diphenylcyanacrylate, Diarylbutadiene sowie der Benzotriazole. Besonders geeignet sind die Benzotriazole.

30

35

40

Eine weitere Klasse der UV-Stabilisatoren sind die sterisch gehinderten Amine, auch bekannt als Hindered Amine Light Stabilisatoren (HALS). Die Aktivität der HALS beruht auf ihrer Fähigkeit, Nitroxylradikale zu bilden die in den Mechanismus der Oxidation von Polymeren eingreift. HALS gelten als effiziente UV-Stabilisatoren für die meisten Polymere und so auch für Polyurethane. Beispiele für Hindered Amine Light Stabilizer sind gegeben in [1], S.123-136. Als besonders geeignet für Polyurethan ist das Tinuvin® 622 (Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz) aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit und seiner guten Verträglichkeit mit dem TPU.

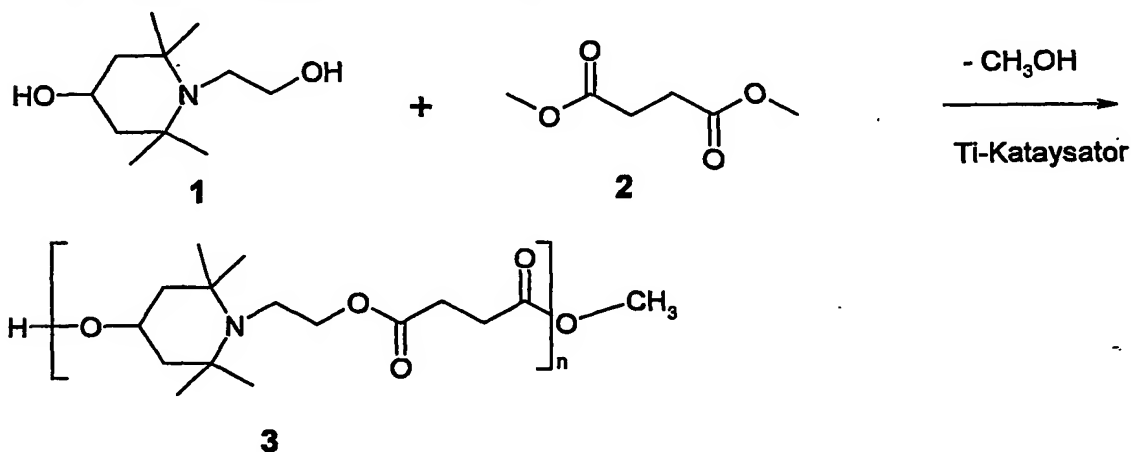
- 10 Im allgemeinen werden die oben beschriebenen Stabilisatoren in Abmischungen eingesetzt. So können z.B. UV-Absorber mit phenolischen Stabilisatoren kombiniert werden oder UV-Absorber mit HALS-Verbindungen, HALS-Verbindungen mit phenolischen Stabilisatoren und auch Kombinationen aus HALS, UV-Absorber und phenolischen Stabilisatoren.
- 15 Üblicherweise werden thermoplastische Polyurethane durch eine Mischung aus Antioxidans, UV-Absorber, und HALS geschützt. So empfiehlt die CIBA Specialty Chemicals die Verwendung von Tinuvin® 622 mit ihren UV Absorbern der Tinuvin® Reihe [Tinuvin® 622, Technical Data Sheet, Nov-99].
- 20 US 5824738 beschreibt die Verwendung einer solchen Mischung aus Antioxidant, UV-Absorber und HALS zur Stabilisierung von Thermoplastischem Polyurethan. Als besonders geeignet hat sich eine Mischung aus phenolischem Stabilisator, Benzotriazol und Tinuvin® 622 herausgestellt.
- 25 Allerdings hat sich gezeigt, dass besonders Stabilisatormischungen zur UV-Stabilisierung, welche ein Benzotriazol als UV-Absorber enthalten, dazu neigen, die zu stabilisierenden Polyurethane schon vor der Belichtung zu vergilben. Diese Gelbfärbung, so gering sie auch sein mag, ist unerwünscht und führt zu einer Zurückweisung des Produktes.
- 30 DE 10148702 A1 beschreibt eine Stabilisatormischung enthaltend Antioxidant, UV-Absorber, HALS und zusätzlich ein Phosphit, um die Anfangsfarbe des TPU so niedrig wie möglich zu halten. Beispiele für Phosphite finden sich in [1], S.109-112. Allerdings wirken Phosphite hydrolysierend, insbesondere bei Polyester-TPU. Diese Hydrolyse
- 35 führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und damit zu einer Verschlechterung des Produktes.

Die Aufgabe der Erfindung bestand deshalb darin, einen Kunststoff, besonders bevorzugt ein Polyurethan, insbesondere ein TPU zu entwickeln, welches eine möglichst geringe Eigenfarbe aufweist und zudem hervorragend gegen äußere Einflüsse stabilisiert ist, insbesondere gegen UV-Strahlung. Besonders bevorzugt sollte das Polyurethan außerdem eine hohe Stabilität gegen Hydrolyse besitzen.

Diese Aufgabe konnte durch den eingangs dargestellten Kunststoff, insbesondere das Polyurethan gelöst werden.

- 5 Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass verestertes sterisch gehindertes Amin, welches von Resten titanhaltiger Katalysatoren befreit wurde, zu einer deutlich geringeren Vergilbung des Polyurethans führt. Befreit bedeutet in diesem Zusammen-
hang, das Titankatalysatorreste deaktiviert, komplexiert, gefällt, gefiltert, absorbiert
oder anderweitig unschädlich gemacht wurden, oder dass bei der Veresterung des
10 sterisch gehinderten Amins kein Titan als Katalysator eingesetzt wurde.

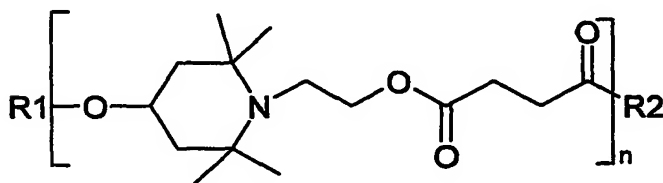
Bei dem erfindungsgemäßen, sterisch gehinderten und veresterten Amin handelt
es sich bevorzugt um Tinuvin® 622 (CAS-No: 65447-77-0), das in dem folgenden
Schema mit 3 gekennzeichnet ist. Bevorzugt handelt es sich somit um ein Kondensa-
15 tionsprodukt auf der Basis von einem sterisch gehinderten Amin enthaltend 2 Hydroxy-
gruppen (in dem Schema mit 1 gekennzeichnet), und Butandisäure bzw. einem Butan-
disäurederivat (mit 2 gekennzeichnet). Kondensationen erfolgen im allgemeinen unter
Abspaltung einer OH-haltigen Verbindung. Dies kann Wasser, oder aber ein Alkohl,
bevorzugt ein niedermolekularer Alkohl wie Methanol oder Ethanol. Durch Entfernung
20 der OH-Komponente aus dem Gleichgewicht, z.B. durch Destillation, kann die Reaktion
hin zum Polykondensationsprodukt getrieben werden. Um die Reaktion zu beschleu-
nigen, werden Katalysatoren wie Zinn- oder Titankatalysatoren eingesetzt. Besonders
reaktiv sind die Titankatalysatoren. Die Hydroxygruppe in 4-Position des Rings von 1
ist eine sekundäre OH-Gruppe. Sekundäre OH-Gruppen sind bei Polykondensations-
25 reaktionen reaktionsträger als primäre OH-Gruppen. Daher werden häufig hohe Kon-
zentrationen an Katalysatoren, insbesondere an Titankatalysatoren eingesetzt. Diese
Katalysatoren werden im allgemeinen nach der Reaktion nicht mehr abfiltriert und
verbleiben somit im Produkt. So enthält das veresterte sterisch gehinderte Amin 3
verschiedener Hersteller zwischen 120 ppm und 200 ppm Titan.



Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass dieses Titan verantwortlich für die Verfärbung eines UV-stabilisierten TPU bei der Synthese ist. Deshalb wird erfindungsgemäß ein sterisch gehindertes verestertes Amin, insbesondere das der oben dargestellten Formel 3, in dem erfindungsgemäßen Polyurethan, insbesondere dem thermoplastischen Polyurethan eingesetzt mit einem Titangehalt < 100 ppm, bevorzugt < 30 ppm, insbesondere < 5 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des sterisch gehinderten veresterten Amins.

Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, dass die Hydrolyse des TPU herabgesetzt wird, wenn ein erfindungsgemäßes, sterisch gehindertes verestertes Amin verwendet wird.

Bevorzugt ist somit ein Polyurethan, insbesondere TPU, dass als (I) die folgende Verbindung enthält:



mit den folgenden Bedeutungen für n, R1 und R2:

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt ist n = 3 bis 50, insbesondere n = 8 bis 14,

R1 = ein Wasserstoffatom, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Wasserstoffatom,

R2 = ein Wasserstoffatom, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, gleich R1 oder O-R1 oder N(R1)₂, bevorzugt -O-CH₃.

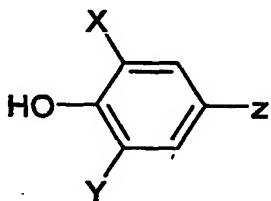
Der niedrige Gehalt an Titan kann bevorzugt derart erreicht werden, dass man das sterisch gehinderte, veresterte Amin in Gegenwart von Titan-Katalysatoren verestert, d.h. herstellt und anschließend den Titan-Katalysator z.B. durch Filtration entfernt.

Hierzu kann z.B. das Produkt zur Senkung der Viskosität in ein Lösemittel aufgenommen werden, in Gegenwart von wenig Wasser, z.B. 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, gerührt, und dann filtriert werden. Bevorzugt wird zur Filtration eine Druckfiltration verwendet.

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Polyurethan zusätzlich zu (I) einen phenolischen Stabilisator (II).

Als phenolische Stabilisatoren kommen allgemein bekannte Verbindungen in Frage, die insbesondere als Antioxidantien wirken. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien (II), insbesondere die phenolischen Antioxidantien (II), eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700 g/mol und einer maximalen Molmasse < 10000 g/mol bevorzugt < 3000 g/mol, insbesondere < 1500 g/mol auf. Ferner besitzen sie bevorzugt einen Schmelzpunkt von kleiner 180°C. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (II) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.

Die vorstehend genannten Randbedingungen bezüglich Molmasse und Schmelzpunkt stellen sicher, dass das Antioxidans sich auch bei großen Oberfläche/Volumen Verhältnissen nicht verflüchtigt und dass bei der Synthese das Antioxidans gleichmäßig und homogen in das TPU eingearbeitet werden kann. Beispiele für geeignete phenolische Antioxidantien sind Moleküle, welche die folgende Struktur 1 als Wirkstoffgruppe enthalten:



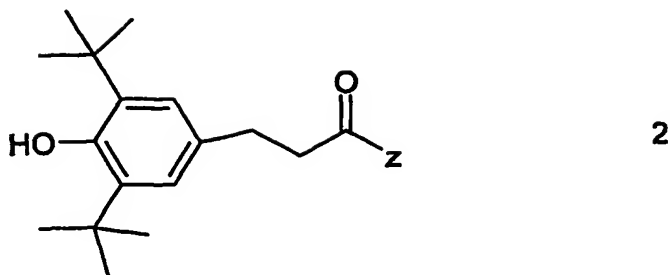
1

in der

X und Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten und

Z eine kovalente Bindung ist, über die die Wirkstoffgruppe mit dem restlichen Molekül des Antioxidans (i) verbunden ist.

Bevorzugt eingesetzt als phenolisches Antioxidans (II) werden solche Verbindungen, die den folgenden Rest 2 enthalten:



wobei Z wie vorstehend zu 1 definiert ist.

Beispiele für bevorzugte phenolische Antioxidantien, welche die Wirkstoffgruppe 1 enthalten, sind Triethylenglycol-bis(3-(5-tert.butyl-4-hydroxy-m-tolyl)-propionat)

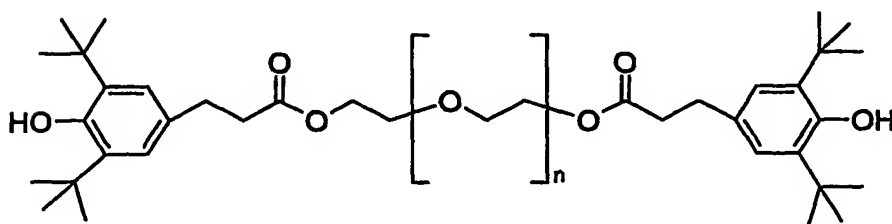
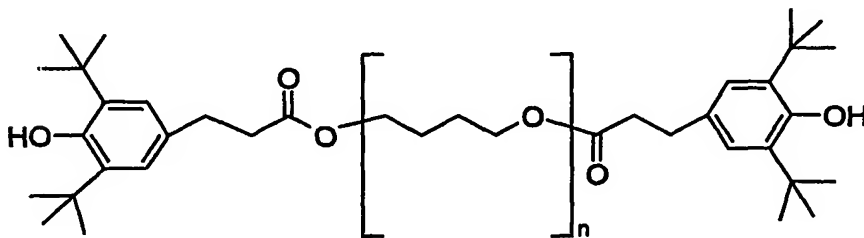
5 (Irganox[®] 245, Ciba Spezialitätenchemie AG), Hexamethylen-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (Irganox[®] 259), Pentaerythrityl-tetrakis (3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)-propionate) (Irganox[®] 1010), Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (Irganox[®] 1076), N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-

10 tert.butyl-4-hydroxy-hydrozimtsäureamid) (Irganox[®] 1098), und das Irganox[®] 1135.

Besonders bevorzugt sind Antioxidantien, die sich durch die allgemeinen Formeln 3A und 3B beschreiben lassen.

Besonders bevorzugt enthält das Polyurethan als phenolischen Stabilisator (II) eine der

15 folgenden Verbindungen 3A und 3B:



jeweils mit den folgenden Bedeutungen für n: 1—30, bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, besonders bevorzugt 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 oder 9, insbesondere 3, 4 oder 5.

- 5 Besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel 3A und/oder 3B, die sich in dem jeweiligen n unterscheiden, somit ein unterschiedliches Molekulargewicht aufweisen.

- 10 Die bevorzugten Antioxidantien 3A und 3B stellen dementsprechend bevorzugt Mischungen aus verschiedenen Verbindungen dar, die sich nur in der Größe von n unterscheiden, nachfolgend als Antioxidantienmischung bezeichnet. Der Anteil der Moleküle n_1 , n_2 , n_3 bis n_m wird dabei bevorzugt so gewählt, dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung der als vorteilhaft erkannten Molmasse entspricht. Bevorzugt wird der Anteil der Moleküle n_1 , n_2 , n_3 bis n_m so gewählt,
15 dass die zahlenmittlere Molmasse der Antioxidantienmischung 3A und/oder 3B größer 350 g/mol, besonders bevorzugt > 700 g/mol und < 10000 g/mol bevorzugt < 3000 g/mol, insbesondere < 1000 g/mol beträgt.

- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Antioxidantienmischungen verwendet, deren Polydispersität P_d größer 1 ist, d.h. ihre zahlenmittlere Molmasse ist kleiner als ihre gewichtsmittlere Molmasse ist. Dies ist beispielsweise dann erfüllt, wenn das Antioxidans aus einer Mischung aus verschiedenen Molekülen der Struktur 3A oder 3B mit unterschiedlichen n besteht.

- 25 Es kann von Vorteil sein, wenn nicht ein einzelnes phenolisches Antioxidans verwendet wird sondern Mischungen von phenolischen Antioxidantien zur Stabilisierung eingesetzt werden. Prinzipiell können alle phenolischen Antioxidantien, die den oben beschriebenen Bedingungen zu Molmasse und Schmelzpunkt entsprechen, für derartige Mischungen eingesetzt werden.

- 30 Besonders bevorzugt sind Mischungen, die Irganox® 1010 enthalten und/oder solche Mischungen, die phenolische Antioxidantien gemäß den allgemeinen Formeln 3A und 3B enthalten.

- 35 Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Polyurethane zusätzlich zu (I) noch mindestens ein Benzotriazol (III), das als UV-A Absorber dient. UV-A Absorber sind solche Moleküle, die Licht mit einer Wellenlänge im UV-A Spektrum absorbieren und in eine für den Kunststoff nichtschädliche Form, z.B. Wärme, umwandeln.

- 40 Beispiele für kommerziell erhältliche und bevorzugte Benzotriazole sind Tinuvin®P (CAS reg.Nr. 2440-22-4), Tinuvin® 329 (CAS Reg.Nr. 3147-75-9), Tinuvin® 326 (CAS.Reg.Nr. 3896-11-5), Tinuvin® 320 (CAS Reg.Nr. 3846-71-7), Tinuvin® 571

(CAS.Reg.Nr. 23328-53-2), Tinuvin® 328 (CAS.Reg.Nr. 25973-55-1), Tinuvin® 350 (CAS.Reg.Nr. 36437-37-3), Tinuvin® 327 (CAS.Reg.Nr. 3864-99-1), Tinuvin® 234 (CAS.Reg.Nr. 70321-86-7), Tinuvin® 360 (CAS.Reg.Nr. 103597-45-1), Tinuvin® 840 (CAS.Reg.Nr. 84268-08-6), C7-9 verzweigter und linearer Alkylester der 4-hydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-di-methylethyl)-phenylpropansäure (CAS No. 127519-17-9, Tinuvin® 384, Tinuvin® 213 (Mischung aus 3 Substanzen mit CAS NO. 104810-48-2, 10481047-1, 25322-68-3). Tinuvin® ist eine Marke der CIBA Specialty Chemicals, Basel, Schweiz.

10 Besonders bevorzugt sind Tinuvin® 328, Tinuvin® 329, Tinuvin® 234, Tinuvin® 213, Tinuvin® 571 und Tinuvin® 384. Besonders bevorzugt sind Tinuvin® 328®, Tinuvin® 571, Tinuvin® 213 und Tinuvin® 384, insbesondere C7-9 verzweigter und linearer Alkylester der 4-hydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-di-methylethyl)- phenylpropansäure (CAS No. 127519-17-9, Tinuvin® 384 und Tinuvin® 328.

15

Als Komponente (III) des erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisches können auch Gemische von zwei oder mehr der genannten UV-Absorber (III) eingesetzt werden.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, insbesondere von TPUs, sind allgemein bekannt. Beispielsweise können Polyurethane, bevorzugt TPUs, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen hergestellt werden.

25

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane dargestellt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

30

a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-diisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI),

40

Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenyl-ethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.

- 5 b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2
- 10
- 15 c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.
- 20
- 25 d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.
- 30
- 35 e) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flamm- schutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Ent- formungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisch weitere Stabilisatoren, z.B. gegen
- 40 Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. In einer bevorzugten Ausführungs-

form fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide. In einer weiteren Ausführungsform kann das TPU eine Phosphorverbindung enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Phosphorverbindungen Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, wie beispielsweise Phosphite und Phosphonite, verwendet. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind, Triphenyl phosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenyldialkylphosphit, Tris-(nonylphenyl) phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Di-stearyl-pentaerythritol diphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Di-isodecylpentaerythritol diphosphit, Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphit, Tristearyl-sorbitol triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylylenediphosphonit, Trisisodecylphosphit, Diisodecylphenylphosphit und Diphenylisodecylphosphit oder Gemische daraus.

Die Phosphorverbindungen sind insbesondere dann geeignet, wenn sie schwer zu hydrolysieren sind, da die Hydrolyse einer Phosphorverbindung zur korrespondierenden Säure zu einer Schädigung des Polyurethans, insbesondere des Polyesterurethans führen kann. Dementsprechend sind insbesondere für Polyesterurethane die Phosphorverbindungen geeignet, die besonders schwer hydrolysieren. Beispiele für solche Phosphorverbindungen sind Di-polypropylen-glykolphenylphosphit, Tri-isodecylphosphit, Triphenylmonodecylphosphit, Trisisononylphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-diphenylylenediphosphonit und Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritol diphosphit oder Gemische davon.

Neben den genannten Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c), d) und e) können auch Kettenregler, üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 499, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z. B. monofunktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei TPUs, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente c).

Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

Zur Einstellung von Härte der TPUs können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

Bevorzugt werden zur Herstellung der TPU auch Kettenverlängerer (c) verwendet.

- 5 Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Iso-
- 10 cyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoff-
- atom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor.

- 15 Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

- 20 Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

- 25 Die Verarbeitung der erfindungsgemäß hergestellten TPUs, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt nach üblichen Verfahren, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion.

- 30 Der Stabilisator (I), d.h. das sterisch gehinderte, veresterte Amin, ist bevorzugt in einer Konzentration zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, in dem Polyurethan enthalten.

- 35 Ist das zu stabilisierende TPU ein Polyether-TPU mit einer Shorehärte kleiner Shore 54 D, wird das Antioxidans (I) üblicherweise in Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent (Gew.-%), bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU eingesetzt.

- 40 Ist das zu stabilisierende TPU ein Polyester-TPU oder ein Polyether-TPU mit einer Shorehärte größer oder gleich Shore 54 D, wird das Antioxidans (I) üblicherweise in

Konzentrationen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU eingesetzt.

5 Der Stabilisator (II), d.h. der phenolische Stabilisator, ist bevorzugt in einer Konzentration zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, in dem Polyurethan enthalten.

10 Der UV-Absorber (III), d.h. das Benzotriazol, ist bevorzugt in einer Konzentration zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, in dem Polyurethan enthalten.

15 Unter dem Ausdruck „Gesamtgewicht des Polyurethans“ ist das Gewicht des Polyurethan inklusive aller gegebenenfalls in dem Polyurethan vorliegenden Katalysatoren, Hilfsstoffe, Füllstoffe, Stabilisatoren etc. zu verstehen, die nicht in das eigentliche Polyurethanpolymer eingebaut sind.

20 Ist das TPU ein Polyester-TPU, so wird bevorzugt zusätzlich ein Hydrolyseschutzmittel zugegeben. Bevorzugte Hydrolyseschutzmittel sind Carbodiimide (IV), beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Hydrolyseschutzmittel werden im allgemeinen in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des TPU, eingesetzt.

25 Bevorzugt enthalten die Polyurethane, insbesondere die thermoplastischen Polyurethane, zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren (I) somit auch die Stabilisatoren (II) und/oder (III), besonders bevorzugt (II) und (III).

30 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane, enthaltend die Komponente (I) sowie bevorzugt (II) oder (III), besonders bevorzugt (II) und (III) sowie gegebenenfalls (IV), sind verschiedene Verfahren möglich.

35 Die drei Komponenten (I) bis (III) des Stabilisatormischgemisches können vor der Synthese des Polyurethans zu den Rohstoffen zudosiert werden, bevorzugt wenn die Komponenten (I) bis (III) mischbar mit den Ausgangsstoffen des Polyurethans sind. Beispielsweise können die Komponenten (I) bis (III) der Polyolkomponente (b) oder der Isocyanatkomponente (a) zugegeben werden. Ebenfalls ist es möglich, dass unterschiedliche Stabilisatorkomponenten unterschiedlichen Komponenten zur Herstellung des Polyurethans zugegeben werden. Beispielsweise können die Komponenten (I) bis (II) der Polyolkomponente (b) zugesetzt werden und die Stabilisatorkomponente (III) der Isocyanatkomponente (a).

40

Die Stabilisatorenkomponenten (I) bis (III) können auch während der Synthese der Polyurethane, z.B. des TPUs, zudosiert werden. Beispielsweise können die drei Stabilisatorenkomponenten (I), (II), und (III) einzeln zu den Eduktströmen des Reaktors, bzw. wenn das TPU über ein Reaktionsextrusionsverfahren hergestellt wird, 5 direkt in den Extruder dosiert werden. Die Stabilisatorenkomponenten können auch vorgemischt und dann zum TPU zudosiert werden.

Des weiteren können die drei Komponenten (I) bis (III) des erfindungsgemäßen Stabilisatorengemisches erst bei der Verarbeitung, z.B. bei einem Extrusions- oder Spritzgussprozess zum TPU gegeben werden. Auch hier ist es besonders vorteilhaft, wenn 10 die vier Wirkstoffkomponenten vor der Dosierung gemischt und dann als eine fertige Vormischung zudosiert werden können.

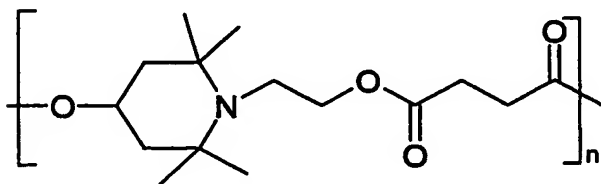
Schließlich können die vier Komponenten der Stabilisierung auch in hoher Konzentration in ein TPU eingearbeitet werden. Dieses Konzentrat wird dann granuliert und als Additiv während der Verarbeitung eines nichtstabilisierten TPU zudosiert. 15

Die erfindungsgemäßen Polyurethane, insbesondere thermoplastischen Polyurethane werden bevorzugt zur Herstellung von Formgegenständen, bevorzugt 20 von Folien, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischerblätter, Schläuchen, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente verwendet, wobei diese die eingangs dargestellten Vorteile aufweisen.

25 Beispiele

Beispiel 1:

Dieses Beispiel beschreibt den durchschnittlichen Titangehalt der folgenden Verbindung von unterschiedlichen Herstellern: 30



$$n = 8-14$$

35 Der Titangehalt von Tinuvin® 622 LD und den chemisch identischen Produkten Chisorb® 622 LD und Lowilite® 62 wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Handelsname	Hersteller	Titangehalt in ppm
Tinuvin® 622 LD	CIBA	110
Chisorb® 622 LD	Double Bond Chemical	138
Lowilite® 62	Great Lakes	120

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, verwenden alle Hersteller zur Synthese einen Titankatalysator, der mit hoher Konzentration im Produkt verbleibt.

5

Beispiel 2: Verfahren zur Aufreinigung von Tinuvin® 622

100g Tinuvin® 622 wurden in 300 g THF gelöst. Anschließend wurde unter Rühren 0,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge, zugegeben und 1 h gerührt. Danach wurde die Lösung über einen Druckfilter (Seitz- Einschichtenfilter EDF 14-2) mit einer Seitz Tiefenfilterscheibe T 120 bei einem Druck von 1,5-2 bar filtriert. Die Lösung wird einrotiert und das gereinigte Tinuvin® 622 wird bei 10 mbar 6 h bei 40°C getrocknet.

Titangehalt vor Aufreinigung: 110 ppm; Titangehalt nach Aufreinigung: 2,3 ppm

15

Beispiel 3: Herstellung eines Polyester-TPU

In einen 2-l-Weißblecheimer wurden 1000 g eines Polyesterols (LP 1010, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend wurden unter Rühren verschiedenen Stabilisatoren zugegeben. Beispiele für Art und Menge der Stabilisatoren sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Danach wurden 88 g 1,4-Butandiol und 8 g Elastostab® H 01 (Elastogran GmbH) zugegeben. Nach anschließender Erwärmung der Lösung auf 75°C wurden 500 g 4,4'-MDI (Methylendiphenyldiisocyanat) zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen und bei 125°C auf einer Heizplatte 10 min getempert. Danach wurde die entstandene Schwarte in einem Heizschrank 24 h bei 100°C getempert. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2 mm Spritzplatten verarbeitet. Das Produkt hat eine Shorehärte von Shore 85A.

30

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 3 wurden Polyester-TPU gegossen, die mit einer UV-Stabilisierungsmischung stabilisiert wurden. Tabelle 2 gibt Auskunft über die Menge an eingesetzten Stabilisatoren.

35

Probe	Stabilisator 1 (0,25 Gew.-%)	Stabilisator 2 (0,25 Gew.-%)	Stabilisator 3 (0,15 Gew.-%)	Stabilisator 4 (0,25 Gew.-%)
4-a	Irganox® 1010	Irganox® 1098	Tinuvin® 571	Tinuvin® 622
4-b	Irganox® 1010	Irganox® 1098	Tinuvin® 571	Tinuvin® 765
4-c	Irganox® 1010	Irganox® 1098	Tinuvin® 571	ADK-STAB LA62

Tabelle 2: Konzentration der Stabilisatoren in den Polyester-TPU's, mit unterschiedlichen HALS-Produkten (Irganox ist ein Handelsname der CIBA Specialty Chemistry)

5

Die aus den Versuchen 4b+4c hergestellten 2-mm-Spritzplatten wiesen nach 5 Wochen Lagerdauer bei Raumtemperatur einen Schmierfilm auf. Die Spritzplatten des Versuches 4a waren nach der Lagerdauer von 5 Wochen bei Raumtemperatur hingegen belagfrei.

10

Beispiel 5: Herstellung eines Ether-TPU

In einen 2-l-Weißblecheimer wurden 1000 g eines Polyetherols (PTHF1000, BASF Aktiengesellschaft) auf 80°C aufgeheizt. Anschließend wurden unter Rühren die verschiedenen Stabilisatoren zugegeben. Art und Menge der Stabilisatoren sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Danach wurden 155 g 1,4-Butandiol zugegeben. Nach anschließender Erwärmung der Lösung auf 75°C wurden 830 g 4,4'-MDI (Methylendiphenyldiisocyanat) zugegeben und so lange gerührt, bis die Lösung homogen war. Anschließend wurde die Reaktionsmasse in eine flache Schale gegossen und bei 125°C auf einer Heizplatte 10 min getempert. Danach wurde die entstandene Schwarte in einem Heizschrank 24 h bei 100°C getempert. Nach dem Granulieren der Gießplatten wurden diese auf einer Spritzgussmaschine zu 2-mm-Spritzplatten verarbeitet. Das Produkt hat eine Shorehärte von Shore 95A.

25 Beispiel 6

Ein Polyether-TPU wie beschrieben in Beispiel 5 und ein Polyester-TPU wie beschrieben in Beispiel 3 wurden hergestellt und mit Stabilisatoren (Antioxidant = Irganox® 1125, UV-Absorber = Tinuvin® 571) entsprechend Tabelle 3 stabilisiert. Nach Verarbeitung zu Spritzplatten wurde der Yellowness Index der Proben analysiert. Es zeigte sich, dass die Proben enthaltend ein Tinuvin® 622, welches nach Reinigung entsprechend Beispiel 2 einen geringen Titangehalt hatte, eine deutlich bessere Anfangsfarbe aufwiesen, als die Proben enthaltend das kommerzielle, nicht gereinigte Produkt.

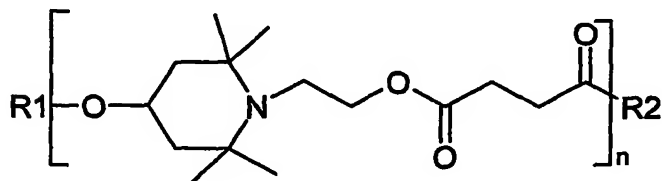
35

Tabelle 3:

Probe	TPU	Anti-oxidant	Absorber	Tinuvin® 622	Titangehalt Tinuvín® 622	Yellowness Index
6-1	Ether	1 %	0,5 %	0,5 %	111 ppm	5,5
6-2	Ether	1 %	0,5 %	0,5 %	2,3 ppm	3,5
6-3	Ester	0,5 %	0,5 %	0,5 %	111 ppm	6,4
6-4	Ester	0,5 %	0,5 %	0,5 %	2,3 ppm	5,5

Patentansprüche

1. Kunststoffe enthaltend sterisch gehindertes, verestertes Amin (I), das einen Gehalt an Titan von kleiner 100 ppm, bezogen auf das Gewicht von (I), aufweist.
2. Kunststoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als (I) die folgende Verbindung in dem Polyurethan vorliegt:

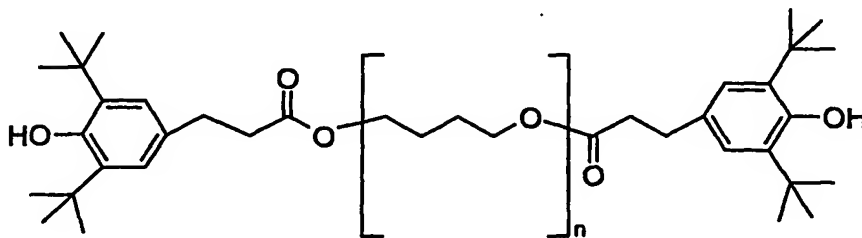


mit den folgenden Bedeutungen für n, R1 und R2:

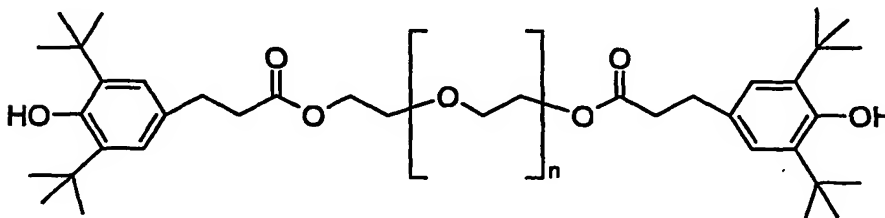
- n: eine ganze Zahl von 1 bis 100,
R1: ein Wasserstoffatom, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
R2: ein Wasserstoffatom, geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen gleich R1 oder O-R1 oder N(R1)₂

3. Kunststoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunststoff ein Polyurethan ist.
4. Kunststoff gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das sterisch gehinderte, veresterte Amin in einer Konzentration zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffes, in dem Kunststoff enthaltend ist.
5. Kunststoff gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff einen phenolischen Stabilisator (II) enthält.

6. Kunststoff gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff als phenolischen Stabilisator (II) mindestens eine der folgenden Verbindungen enthält:



und/oder



jeweils mit der folgenden Bedeutung für n: 1 bis 30.

7. Kunststoff gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der phenolische Stabilisator (II) in einer Konzentration zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethans, in dem Polyurethan enthaltend ist.
8. Kunststoff gemäß Anspruch 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan Benzotriazol (III) enthält.
9. Kunststoff gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff als (III) mindestens eine Verbindung aus der folgenden Gruppe enthält: Tinuvin[®] P (CAS reg.Nr. 2440-22-4), Tinuvin[®] 329 (CAS Reg.Nr. 3147-75-9), Tinuvin[®] 326 (CAS.Reg.Nr. 3896-11-5), Tinuvin[®] 320 (CAS Reg.Nr. 3846-71-7), Tinuvin[®] 571 (CAS.Reg.Nr. 23328-53-2), Tinuvin[®] 328 (CAS.Reg.Nr. 25973-55-1), Tinuvin[®] 350 (CAS.Reg.Nr. 36437-37-3, Tinuvin[®] 327 (CAS.Reg.Nr. 3864-99-1), Tinuvin[®] 234 (CAS.Reg.Nr. 70321-86-7), Tinuvin[®] 360 (CAS.Reg.Nr. 103597-45-1), Tinuvin[®] 840 (CAS.Reg.Nr. 84268-08-6), C7-9 verzweigter und linearer Alkyl-ester der 4-hydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1-di-methylethyl)-phenyl-

propansäure (CAS No. 127519-17-9), Tinuvin® 384, Tinuvin® 213 (Mischung aus 3 Substanzen mit CAS NO. 104810-48-2, 10481047, 1/25322-68-3).

- 5 10. Kunststoff gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass des Benzotriazol (III) in einer Konzentration zwischen 0,01 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kunststoffes, in dem Kunststoff enthaltend ist.
- 10 11. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen enthaltend sterisch gehindertes, verestertes Amin (I), dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polyurethan während oder nach der Herstellung ein sterisch gehindertes verestertes Amin (I) mit einem Gehalt an Titan von kleiner 100 ppm, bezogen auf das Gewicht von (I), zugibt.
- 15 12. Folien, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischerblätter, Schläuchen, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente auf der Basis von thermoplastischen Polyurethanen enthaltend sterisch gehindertes, verestertes Amin (I), das einen Gehalt an Titan von kleiner 100 ppm, bezogen auf das Gewicht von (I), aufweist.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/3435 C08K5/00 C08L75/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 518 389 B1 (KAUFHOLD WOLFGANG ET AL) 11 February 2003 (2003-02-11) columns 10-12; examples Vergleich, Bsp1.1	1-3, 5, 7-12
Y	US 2001/053841 A1 (KAUFHOLD WOLFGANG ET AL) 20 December 2001 (2001-12-20) paragraphs '0072! - '0078!	1-12
Y	DE 101 48 702 A (BASF AG) 10 April 2003 (2003-04-10) cited in the application tables 1,3	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2004

Date of mailing of the international search report

19/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dury, O

Continuation of II.2

Claims: -

The current claims 1-11, by using the terms "plastics" (claims 1-2 and 4-11) and "polyurethane" (claim 3), relate to a disproportionately large number of possible products, of which only a small portion are supported by the description (PCT Article 6) and/or can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Therefore, the search was directed to the parts of the claims that appear to be supported and disclosed in the above sense, that is the parts concerning TPU as a plastic.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP2004/007876

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007876

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6518389	B1	11-02-2003	DE 19940014 A1	21-06-2000
			BR 9905852 A	28-11-2000
			CA 2292020 A1	16-06-2000
			CN 1257092 A ,B	21-06-2000
			EP 1010712 A1	21-06-2000
			JP 2000178437 A	27-06-2000
			KR 2000048143 A	25-07-2000
			TW 517075 B	11-01-2003
US 2001053841	A1	20-12-2001	CA 2326365 A1	22-05-2001
			EP 1101784 A2	23-05-2001
			JP 2001200155 A	24-07-2001
DE 10148702	A	10-04-2003	DE 10148702 A1	10-04-2003
			DE 10294585 D2	26-08-2004
			WO 03031506 A1	17-04-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. ... ales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007876

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/3435 C08K5/00 C08L75/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 518 389 B1 (KAUFHOLD WOLFGANG ET AL) 11. Februar 2003 (2003-02-11) Spalten 10-12; Beispiele Vergleich, Bspl. 1	1-3, 5, 7-12
Y	US 2001/053841 A1 (KAUFHOLD WOLFGANG ET AL) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) Absätze '0072! - '0078!	1-12
Y	DE 101 48 702 A (BASF AG) 10. April 2003 (2003-04-10) in der Anmeldung erwähnt Tabellen 1,3	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dury, O

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Die geltenden Patentansprüche 1-11 beziehen sich, durch die Verwendung des Begriffes "Kunststoffe" (Ansprüche 1-2 und 4-11) bzw. "polyurethane" (Anspruch 3), auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Produkte, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einer solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend TPU als Kunststoff.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007876

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der Internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007876

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6518389	B1	11-02-2003	DE	19940014	A1	21-06-2000
			BR	9905852	A	28-11-2000
			CA	2292020	A1	16-06-2000
			CN	1257092	A, B	21-06-2000
			EP	1010712	A1	21-06-2000
			JP	2000178437	A	27-06-2000
			KR	2000048143	A	25-07-2000
			TW	517075	B	11-01-2003
US 2001053841	A1	20-12-2001	CA	2326365	A1	22-05-2001
			EP	1101784	A2	23-05-2001
			JP	2001200155	A	24-07-2001
DE 10148702	A	10-04-2003	DE	10148702	A1	10-04-2003
			DE	10294585	D2	26-08-2004
			WO	03031506	A1	17-04-2003